

HYDROPHOBICIZATION PROCESS FOR POLYMERIC SUBSTRATES

Patent Number: ☐ [US2002048679](#)
Publication date: 2002-04-25
Inventor(s): LOHMER GUNTHER (DE); OTTERSBAACH PETER
Applicant(s):
Requested Patent: ☐ [EP1018531](#), [A3](#)
Application: US20000480635 20000110
Priority Number(s): DE19991000494 19990108
IPC Classification: B32B9/04
EC Classification: [C08J7/12](#), [C09K3/18](#)
Equivalents: ☐ [DE19900494](#)

Abstract

Long-term-hydrophobic coatings on polymeric substrates are prepared by reacting the polymeric substrates initially with a silane derivative of formula I: $[Y(R_1Z)mR_2]_nSiR_3pX_4-n-p$ (I) where $p=0$ to 2 , $n=0$ to $(3-p)$, and $m=0$ to 5 ; R_1 , R_2 , R_3 =a C1-C12-alkyl radical, a C2-C12-alkylene radical, a phenyl radical or a phenylalkyl radical, wherein R_2 and R_3 in each case are identical or nonidentical to R_1 ; $Y=HS-$, H_2N- , HR_1N- , R_12N- , $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, R_1S- , $-SO_2Cl$, $OCN-$, $-CO_2R_1$ or $-SCN$, $Z=-S-$, $-O-$, R_1N- or $-HN-$, $X=F-$, $Cl-$, $Br-$, R_4O- , $HO-$, $H-$ or $-NR_2$, wherein R_4 is a C1-C6-alkyl radical, a C2-C8-alkoxy radical, a C5-C7-cycloaliphatic radical, $-C(O)R_1$, $-Si(CH_3)_3$, a phenyl radical or a phenylalkyl radical, thereby imparting structure to the surfaces of the polymeric substrates, and then reacting the treated surfaces with a hydrophobic compound

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 018 531 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.07.2000 Patentblatt 2000/28

(51) Int. Cl.⁷: C08J 7/04, C08J 7/06,
C09K 3/18

(21) Anmeldenummer: 99122911.3

(22) Anmeldetag: 18.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
CREAVIS Gesellschaft für Technologie
und Innovation mbH
45764 Marl (DE)

(30) Priorität: 08.01.1999 DE 19900494

(72) Erfinder:
• Lohmer, Gunther Dr.
45470 Mülheim (DE)
• Ottersbach, Peter, Dr.
51570 Windeck (DE)

(54) Hydrophobierungsverfahren für polymere Substrate

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dauerhaft hydrophoben Beschichtungen auf polymeren Substanzen, wobei das polymere Substrat zunächst mit einem Silanderivat und anschließend mit einer hydrophoben Verbindung umgesetzt wird, und die Oberfläche des polymeren Substrats nach der Umsetzung mit dem Silanderivat eine Strukturierung aufweist.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der beschichteten polymeren Substrate sowie Erzeugnisse, hergestellt aus den beschichteten Substraten.

REM-Aufnahmen zu Beispiel 5:

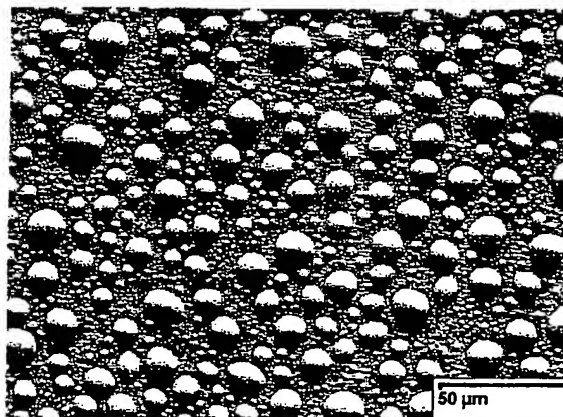


Fig. 1

EP 1 018 531 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur dauerhaft hydrophoben Beschichtung von polymeren Substraten.

[0002] Oberflächen, von denen Wasser leicht abläuft, müssen entweder sehr hydrophil oder hydrophob sein. Hydrophile Oberflächen besitzen geringe Kontaktwinkel mit Wasser; dies bewirkt eine rasche Verteilung des Wassers auf der Oberfläche und schließlich ein schnelles Abfließen des so entstandenen Wasserfilms von der Oberfläche.

[0003] Hydrophobe Oberflächen dagegen sorgen mittels eines großen Kontaktwinkels mit Wasser für eine Tropfenbildung. Diese Tropfen können auf geneigten Oberflächen schnell abrollen.

[0004] Gegenstände mit schwer benetzbaren Oberflächen weisen eine Reihe von interessanten und wirtschaftlich wichtigen Merkmalen auf. So sind sie leicht zu reinigen und bieten Rückständen wenig Halt. Diese Eigenschaften betreffen insbesondere transparente und ästhetisch ansprechende Gegenstände.

[0005] Der Einsatz von hydrophoben Materialien wie perfluorierte Polymere zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt; eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im μm - bis nm -Bereich zu strukturieren.

[0006] US-PS 5 599 489 offenbart ein Verfahren zur Strukturierung von Oberflächen, bei dem eine Oberfläche durch Beschuß mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders wasserabweisend ausgestattet werden kann.

[0007] Ein anderes Verfahren beschreiben H. Saito et al. in Surface Coating International 4, 1997, S. 168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebaut, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser und eine erheblich reduzierte Vereisungsneigung festgestellt wurde.

[0008] In US-PS 3 354 022 und WO 96/04123 sind weitere Verfahren zur Erniedrigung der Benetzbarkeit von Gegenständen durch topologische Veränderungen der Oberflächen beschrieben. Hier werden künstliche Erhebungen bzw. Vertiefungen mit einer Höhe von ca. 5 bis 1000 μm und einem Abstand von ca. 5 bis 500 μm auf hydrophobe oder nach der Strukturierung hydrophobierte Werkstoffe aufgebracht. Oberflächen dieser Art führen zu einer schnellen Tropfenbildung, wobei die abrollenden Tropfen Schmutzteilchen aufnehmen und somit die Oberfläche reinigen.

[0009] Oberflächen dieser Art besitzen einen hohen Kontakt- oder Randwinkel mit Wasser, werden jedoch von Flüssigkeiten wie Öl vollständig benetzt. Einmal benetzt, ist auch der durch die Struktur gegebene Effekt des hohen Kontaktwinkels mit Wasser verloren. Die Anwendung solcher Materialien ist also auf Gebiete beschränkt, wo keine ölfilmbildenden Flüssigkeiten (z. B. im Straßenverkehr) vorkommen.

[0010] Die Strukturierung von Oberflächen in den genannten Dimensionen - es handelt sich in der Regel um Mikrostrukturen - ist ein aufwendiges und damit teures Verfahren. Besondere Probleme ergeben sich bei Spritzgußverfahren, da die mikrostrukturierten Negativ-Formen ein einfaches Ablösen des Spritzgußkörpers verhindern oder die Mikrostruktur des Formkörpers durch den Ablösevorgang zerstört werden kann.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur dauerhaft hydrophoben Beschichtung von Polymeren bereitzustellen, das einfach durchzuführen ist und Beschichtungen liefert, die durch einfaches Abspülen z. B. mit Wasser gereinigt werden können.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, daß polymere Substrate durch sukzessives Umsetzen mit funktionalisierten Silanderivaten und einer hydrophoben Verbindung in einfacher Weise hydrophob beschichtet werden können.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von hydrophoben Beschichtungen von polymeren Substraten, wobei die polymeren Substrate zunächst mit einem Silanderivat der Formel (I)



mit

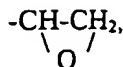
$o =$ 0 bis 2,

$n =$ 0 bis $(3 - o)$,

$m =$ 0 bis 5

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 =$ C_1 - C_{12} -Alkylrest, C_2 - C_{12} -Alkylenrest, Phenylrest oder Phenylalkylrest, wobei R^2 und R^3 jeweils gleich oder verschieden zu R^1 sind,

$\text{Y} =$ HS- , $\text{H}_2\text{N-}$, $\text{HR}^1\text{N-}$, $\text{R}^1_2\text{N-}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CN}$, $\text{R}^1\text{S-}$,



5
 Z = -SO₂Cl, OCN-, -CO₂R¹, -SCN
 X = -S-, -O-, R¹N-, HN-,
 F-, Cl-, Br-, I-, R⁴O-, HO-, H-, -NR₂¹

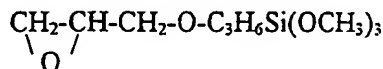
10 mit

R⁴ = C₁-C₆-Alkylrest,
 C₂-C₈-Alkoxyrest,
 15 C₅-C₇-cycloaliphatischer Rest,
 -C(O)R¹,
 -Si(CH₃)₃
 Phenylrest oder Phenylalkylrest,

20 und anschließend mit einer hydrophoben Verbindung umgesetzt werden, wobei die Oberfläche des polymeren Substrates nach der Umsetzung mit dem Silanderivat eine Strukturierung aufweist.

[0014] Folgende Silanderivate sind für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignet:

25 H₂NC₃H₆Si(OCH₃)₃,
 H₂NC₂H₄NHC₃H₆Si(OCH₃)₃,
 HSC₃H₆Si(OCH₃)₃,
 H₂NC₂H₄NHC₂H₄NHC₃H₆Si(OCH₃)₃,
 (CH₃)₂NC₃H₆Si(OCH₃)₃,
 H₂N(C₆H₄)C₃H₆Si(OCH₃)₃,
 30 BrC₃H₆Si(OCH₃)₃,
 H₂NC₂H₄NHC₂H₄(C₆H₄)C₃H₆Si(OCH₃)₃,



40 [0015] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen zur Herstellung von mit polaren Flüssigkeiten nicht oder nur schwer benetzbaren Erzeugnissen.

[0016] Die Beschichtung von Oberflächen mittels Chlorsilanen ist in einem anderen technischen Gebiet, der Hydrophilierung oder Verbesserung der Gleitfähigkeit von Oberflächen, bekannt. So offenbart EP-0 599 150 ein Verfahren, bei dem ein Substrat zunächst mit Chlorsilanen behandelt wird. Die Chlorsilane werden adsorbiert und nachträglich
 45 hydrolysiert. Auf diese Schicht kann eine weitere Schicht, z. B. Saccharine, Polyether oder Polyvinylamine chemisch gebunden werden. Das Verfahren wird insbesondere auf Glas als Substrat angewendet, da die Chlorsilane über funktionelle Gruppen an das Substrat binden. Werden Substrate ohne funktionelle Gruppen beschichtet, so muß vor der Beschichtung eine Aktivierung des Substrats z. B. mit UV-Strahlung durchgeführt werden.

[0017] Ein ähnliches Verfahren wird in US 5 736 251 zur Verbesserung der Gleitfähigkeit von Polymeren beschrieben. Die Polymeren werden, gegebenenfalls nach einer zusätzlichen Aktivierung, mit vernetzbaren Silanen behandelt und anschließend in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls eines Katalysators ausgehärtet. Dadurch bildet sich eine dicke vernetzte Siloxanschicht, die unter bestimmten Bedingungen auch inselförmige Erhebungen aufweisen. Die so modifizierte Gleitfähigkeit der Polymeren ist von der Art und Länge der Substituenten des Silans abhängig, wobei
 50 Substituenten mit mehr als 10 C-Atomen weniger effektiv sind als kurzketige Substituten.

[0018] Eine andere Methode zur Hydrophobierung von Oberflächen offenbart EP-0 492 545. Hier werden polymere Substrate mit einer monomolekularen Schicht aus fluorhaltigen Organosilanen beschichtet. EP-0 482 613 lehrt ein ähnliches Verfahren, wobei zunächst eine Polysiloxanschicht auf einem Substrat durch Reaktion des Substrats mit Chlorosilylverbindungen erzeugt wird. Die Polysiloxanschicht wird anschließend mit einem Fluorocarbonsiloxanderivat

umgesetzt, so daß ein fluorierte, hydrophobe Schicht auf dem Substrat erhalten wird. Eine Strukturierung der so erhaltenen Oberfläche wird nicht erwähnt. Weiterhin sind Fluorcarbonsiloxane aufwendig herzustellen und teuer.

[0019] Erfindungsgemäß beschichtete Oberflächen weisen besonders hohe Randwinkel auf. Dies verhindert weitgehend die Benetzung der Oberfläche und führt zu einer raschen Tropfenbildung. Die Tropfen können bei entsprechender Neigung der Oberfläche auf den Erhebungen abrollen, nehmen hierbei Schmutzpartikel auf und reinigen somit gleichzeitig die Oberfläche.

[0020] Oberflächen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind nicht nur hydrophob, sondern auch oleophob. Diese Eigenschaft erweitert die Anwendungsbereiche der erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen auch auf Gebiete, wo mit ölhaltigen Flüssigkeiten oder Verschmutzungen zu rechnen ist, so z. B. Straßen-, Bahn- und Flugverkehr sowie in industriellen Fertigungsanlagen.

[0021] Gegenstände mit erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen sind sehr leicht zu reinigen. Sofern abrollende Tropfen von z. B. Regenwasser, Tau oder sonstigem, im Einsatzbereich des Gegenstandes vorkommenden Wasser zur Reinigung nicht ausreichen, können die Gegenstände durch einfaches Abspülen mit Wasser gereinigt werden.

[0022] Bakterien und andere Mikroorganismen benötigen zur Adhäsion an eine Oberfläche oder zur Vermehrung auf einer Oberfläche Wasser, welches an den hydrophoben Oberflächen der vorliegenden Erfindung nicht zur Verfügung steht. Erfindungsgemäß strukturierte Oberflächen verhindern somit das Anwachsen von Bakterien und anderen Mikroorganismen und sind daher bakteriophob und/oder antimikrobiell.

[0023] Die Charakterisierung von Oberflächen bezüglich ihrer Benetzbarkeit kann über die Messung der Oberflächenenergie erfolgen. Diese Größe ist z. B. über Messung der Randwinkel am glatten Material von verschiedenen Flüssigkeiten zugänglich (D. K. Owens, R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741 (1969)) und wird in mN/m (Milli-Newton pro Meter) angegeben. Nach Owens et al. bestimmt, weisen glatte Polytetrafluorethylen-Oberflächen eine Oberflächenenergie von 17.1 mN/m auf, wobei der Randwinkel mit Wasser 110 ° beträgt. Allgemein besitzen hydrophobe Materialien mit Wasser Kontakt- oder Randwinkel von über 90 °. Erfindungsgemäß beschichtete Materialien weisen je nach verwendeter hydrophober Verbindung einen Randwinkel von 105 bis 135 ° auf.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber den herkömmlichen Verfahren entscheidende Vorteile:

[0025] Die eingesetzten Silanderivate bilden keinen durchgehenden Film auf der Substratoberfläche, sondern isolierte Tropfen. Diese Tropfen können einen Durchmesser von circa 0.1-30 µm haben, weisen eine enge Verteilung auf und sind mit der Substratoberfläche fest, zum Teil kovalent, verbunden. Der mittlere Tropfendurchmesser kann durch Variation der Beschichtungsparameter eingestellt werden. An der Oberfläche der Tropfen befinden sich die funktionellen Gruppen (Y in Formel I) des eingesetzten Silanderivats, die für eine weitere chemische Umsetzung dort zugänglich sind. Setzt man nun diese Gruppen mit einer monomeren oder polymeren hydrophoben Verbindung um, so entsteht eine chemische oder physikalische Anbindung dieser Verbindung über das Silanderivat zum Substrat.

[0026] Die Bildung der Tropfen bewirkt eine Mikrostrukturierung der Substratoberfläche und damit verbunden eine makroskopische, oberflächliche Hydrophobierung. Es bleiben aber genügend unbehandelte Stellen auf der Oberfläche zurück, so daß die physiologischen oder mechanischen Eigenschaften des Polymersubstrats nicht wesentlich verändert werden.

[0027] Die Anwendung des Silanderivats auf der Substratoberfläche erfolgt vorzugsweise in Lösung. Dabei kann das Lösungsmittel auch als zusätzliches Quellungsmittel wirken.

[0028] Lösungen im Bereich von 0.1-5.0 Vol% Silanderivat, vorzugsweise in Hexan als Lösungsmittel, haben sich in der Praxis bewährt. Aber auch andere, das Substrat quellende Lösungsmittel wie z. B. Tetrahydrofuran, Cyclohexan oder Toluol sind im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar.

[0029] Man taucht das zu behandelnde Substrat in eine solche Lösung des Silanderivats ca 1 s bis 10 min oder bis zur vollständigen Quellung des Substrates, vorzugsweise 1-150 s bei Raumtemperatur ein und trocknet anschließend.

[0030] Während des Trocknungsprozesses muß keine bestimmte Temperatur eingehalten werden; Raumtemperatur (20-25 °C) ist in den meisten Fällen ausreichend. Vorteilhaft ist jedoch eine Thermostatisierung abhängig vom Dampfdruck des Lösungsmittels im Bereich von 0 bis 40 °C während der Trocknung. Der Trocknungsprozeß kann unter Schutzgas oder auch an Luft durchgeführt werden, wobei eine staubfreie Atmosphäre zu empfehlen ist.

[0031] In bestimmten Fällen, bei denen nur gewünschte Flächen behandelt werden sollen, kann das Eintauchen auch teilweise erfolgen. Alternativ zum Eintauchen kann der Auftrag des Silanderivats auch durch Besprühen oder durch Aufstreichen erfolgen.

[0032] Das Silanderivat kann aber auch lösungsmittelfrei aus der Gasphase auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Hier sind ggf. längere Reaktions- oder Quellungszeiten einzuhalten, auf den Trocknungsschritt kann hier verzichtet werden.

[0033] Nach Umsetzen des polymeren Substrats mit dem Silanderivat gemäß Formel I kann die so erhaltene Tropfenschicht hydrolysiert werden. Diese Hydrolyse kann während oder auch nach dem Trocknen erfolgen. Zweckmäßig erfolgt die Hydrolyse während des Trocknens an Luft, da der Wassergehalt der Luft in der Regel ein weitgehende Hydrolyse ermöglicht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, nach erfolgter Trocknung ein schonende Wasserdampfbehandlung des beschichteten Substrats durchzuführen. Die Hydrolyse soll möglichst vollständig sein. Da auch poly-

mere Substrate mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichtet werden können, die bereits einen hydrophoben Charakter besitzen, ist mit einer nicht vollständigen Hydrolyse zu rechnen. Hydrolysezeiten an Luft von 4 Stunden haben sich in der Praxis bewährt. Bei einer Wasserdampfbehandlung ist von ca. 2 Stunden Behandlungszeit auszugehen. An die Hydrolyse der beschichteten Substrate kann sich eine Trocknung bei 40-150 °C, bevorzugt bei 70-130 °C, anschließen.

[0034] Nach der Umsetzung des Substrats mit dem Silanderivat, der Hydrolyse und eventuell abschließender Trocknung bei erhöhter Temperatur erfolgt die Behandlung mit der hydrophoben Verbindung.

[0035] Im erfindungsgemäßen Verfahren können alle hydrophoben Verbindungen eingesetzt werden, die mit dem Silanderivat nach dessen Umsetzung mit dem polymeren Substrat eine ionische, adsorptive und oder kovalente Bindung eingehen und direkt oder nach einer zusätzlichen chemischen Umsetzung eine ausreichende Wasserabstoßung gewährleisten.

[0036] Bewährt haben sich Verbindungen, die eine funktionelle Gruppe wie z. B. eine Carboxylatgruppe enthalten, über die die Bindung zum Silanderivat ausgebildet wird. Zusätzlich zu einer funktionellen Gruppe kann die hydrophobe Verbindung mindestens eine hydrophobe Alkyl- oder Phenylgruppe, die ganz oder teilweise fluoriert sein können, enthalten. Im erfindungsgemäßen Verfahren können als hydrophobe Verbindung z. B. Perfluoralkylsulfonhalogenide, 1,2-Epoxy-3-perfluoralkylpropane, Perfluoralkylalkohole, Perfluoralkylhalogenide, Brom- oder Chlorperfluoralkylacetylester, Alkylhalogenide, Benzylhalogenide, Perfluoralkylcarbonsäuren, Alkylcarbonsäuren oder deren Ester oder Anhydride sowie Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

[0037] Weiterhin können als hydrophobe Verbindung auch fluorhaltige Polymere oder Copolymere wie z. B. Perfluoralkyl-ethyl(meth)acrylat-Copolymerisate gemäß EP 0 698 047 eingesetzt werden. Vorteilhaft enthalten die fluorhaltigen Polymere oder Copolymere funktionelle Gruppen wie Carboxylate, Anhydride oder Epoxygruppen.

[0038] Die hydrophoben Verbindungen werden zweckmäßig in Lösung mit einem organischen Lösungsmittel aufgebracht. Die Behandlungszeiten betragen 1 bis 60 min, die Temperaturen liegen zwischen 20 und 90 °C.

[0039] An die Umsetzungen des polymeren Substrats mit dem Silanderivat und den hydrophoben Verbindungen kann sich eine Trocknung bei 20 bis 150 °C, bevorzugt bei 50 bis 130 °C, besonders bevorzugt bei 80 bis 120 °C anschließen. Auf diese Trocknung kann in einigen Fällen eine chemische Reaktion, z. B. eine Veresterung zur Verbesserung der hydrophoben Eigenschaften folgen.

[0040] Während der Umsetzung der hydrophoben Verbindung mit dem bereits beschichteten Substrat oder auch bei der anschließenden Trocknung erfolgt die Anbindung dieser Verbindung über das Silanderivat an das polymere Substrat. Dies kann chemisch oder rein physikalisch erfolgen.

[0041] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle polymeren Substrate beschichtet werden, die mit dem Silanderivat oder dessen Lösung verträglich sind. Als polymeres Substrat können insbesondere Polysiloxane wie Polydimethylsiloxan, Polyurethane, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Synthese- und Naturkautschuk, Polycarbonate oder Polymethylmethacrylat eingesetzt werden. Die Substrate können als Granulat, Halbzeug oder Fertigprodukt beschichtet werden. Im Falle des Granulats oder des Halbzeugs ist bei der Weiterverarbeitung auf die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung zu achten. Werden Fertigprodukte beschichtet, können durch gezieltes Eintauchen, Besprühen, Bestreichen oder Bedampfen ausgewählte Teile des Produktes beschichtet werden.

[0042] Erfindungsgemäß beschichtete Oberflächen können transparent sein und eignen sich zur Herstellung oder Beschichtung von Scheinwerfern, Windschutzscheiben, Werbeflächen oder Abdeckungen von Solarzellen (photovoltaisch und thermisch). Erfindungsgemäß beschichtete Oberflächen eignen sich daher hervorragend zur Herstellung von Erzeugnissen, die von polaren Flüssigkeiten nicht oder nur schwer benetzt werden sollen. Polare Flüssigkeiten sind insbesondere Wasser, wie Regenwasser oder Prozeßwasser aus industriellen Produktionen, Abwässer oder Flüssigkeiten aus dem medizinisch-biologischen Bereich wie Kochsalzlösung oder Blut.

[0043] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtete Oberflächen können zur Herstellung von Folien oder sonstigen transparenten Abdeckungen, sowie Behältern, Halterungen, Rohren, Schläuche oder Petrischalen verwendet werden.

[0044] Weitere Erzeugnisse, die ganz oder teilweise mit den erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet werden können, sind z. B. Textilien, Möbel und Geräte, Rohre und Schläuche, kunststoffummantelte Kabel, Fußböden, Wand- und Deckenflächen, Lagerbehälter, Verpackungen, Fensterrahmen, Schilder, Dächer, Fassadenverkleidungen, Abdeckungen, Planen, Verkehrszeichen, Leitposten und medizintechnische Artikel.

[0045] Medizinische Artikel sind z. B. Drainagen, Kanülen, Stents, Gefäßprothesen, Zahnprothesen, Nahtmaterialien, Verbandstoffe, Vliesprodukte, Operationsbestecke, medizinische Schläuche oder Katheter.

[0046] Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, ohne jedoch ihren Umfang zu beschränken.

Herstellung der Beschichtungslösung

Variante 1

- 5 [0047] An Luft wird bei Raumtemperatur N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem *n*-Hexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist nur kurze Zeit verwendbar, da nach ca. 30 min durch Luftfeuchtigkeit die Hydrolyse und Vernetzung des Silans eintritt, was sich durch das Auftreten einer Trübung bemerkbar macht.

10 Variante 2

- [0048] Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wird bei Raumtemperatur N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem *n*-Hexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist über einen längeren Zeitraum verwendbar.

15

Variante 3

- [0049] Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wird bei Raumtemperatur N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem Cyclohexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist über einen längeren Zeitraum verwendbar.

20

Variante 4

- [0050] Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wird bei Raumtemperatur 3-Aminopropyltriethoxysilan in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem *n*-Hexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist über einen längeren Zeitraum verwendbar.

25

Variante 5

- 30 [0051] Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wird bei Raumtemperatur 3-Trimethoxysilylpropyl-diethylentriamin in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem *n*-Hexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist über einen längeren Zeitraum verwendbar.

Beispiel 1: Beschichtung von Polysiloxan-Folien

35

- [0052] Perthese®-Polysiloxanfolien (Laboratoire Perouse Implant, Frankreich) werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Folien werden 10 s in eine nach Variante 2 dargestellte 1.0 Vol%ige Beschichtungslösung getaucht. Es wird bei Raumtemperatur an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110 °C getrocknet.

40

- [0053] Nach der ersten Beschichtung wird die Folie 20 min in eine 2.5%ige Lösung von $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ in Isopropanol getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 110 °C getrocknet. Die beschichteten Folien werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in Isopropanol extrahiert. Die fertig beschichteten Folien zeigen einen stark hydrophoben Charakter und lassen Wasser tropfenförmig abrollen.

45

Beispiel 2: Beschichtung von Polyethylen-Folien

- [0054] Polyethylenfolien werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Folien werden 20 s in eine nach Variante 2 dargestellte 1.0 Vol%ige Beschichtungslösung getaucht. Es wird bei Raumtemperatur an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 100 °C getrocknet.

50

- [0055] Nach der ersten Beschichtung wird die Folie 20 min bei Raumtemperatur in eine 2.5%ige Lösung von $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ in Isopropanol getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 110 °C getrocknet. Die beschichteten Folien werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in Isopropanol extrahiert. Die fertig beschichteten Folien zeigen einen stark hydrophoben Charakter und lassen Wasser tropfenförmig abrollen.

55

Beispiel 3: Beschichtung von Polysiloxan-Folien

- [0056] Perthese®-Polysiloxanfolien (Laboratoire Perouse Implant, Frankreich) werden gründlich mit Wasser und

mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Folien werden 10 s nach Variante 2 beschriebene dargestellte 1.0 Vol%ige Beschichtungslösung getaucht. Es wird bei Raumtemperatur an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110 °C getrocknet.

[0057] Nach der ersten Beschichtung wird die Folie 30 min in eine 2.5%ige Lösung von 1,2-Epoxy-3-(perfluoronyl)propan in Isopropanol bei 40 °C getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 110 °C getrocknet. Die beschichteten Folien werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in Isopropanol extrahiert. Die fertig beschichteten Folien zeigen mit einem Randwinkel von 130 ° einen stark hydrophoben Charakter und lassen Wasser tropfenförmig abrollen.

10 Beispiel 4: Beschichtung von Polysiloxan-Folien

[0058] Perthese®-Polysiloxanfolien (Laboratoire Perouse Implant, Frankreich) werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Folien werden 10 s in eine nach Variante 2 dargestellte 1.0 Vol%ige Beschichtungslösung getaucht. Es wird bei Raumtemperatur an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110 °C getrocknet.

[0059] Nach der ersten Beschichtung wird die Folie 30 min bei Raumtemperatur in eine 2.5%ige Lösung von Perfluorooctylsulfonchlorid in CCl₄ getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 110 °C getrocknet. Die beschichteten Folien werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in Isopropanol extrahiert. Die fertig beschichteten Folien zeigen einen stark hydrophoben Charakter und lassen Wasser tropfenförmig abrollen.

20 Beispiel 5: Variation der Tropfendurchmesser

[0060] Perthese®-Polysiloxanfolien (Laboratoire Perouse Implant, Frankreich) werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. So vorbehandelten Folien werden einzeln 10 s in jeweils nach Variante 2 dargestellte 5.0, 2.0, 1.25, 1.0 und 0.5 Vol%ige Beschichtungslösung getaucht. Es wird bei Raumtemperatur an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110 °C getrocknet.

[0061] Auf diese Weise beschichtete Folien wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (Fa. Phillips, SEM 515) untersucht. Die Proben wurden vor den Aufnahmen mit Gold/Palladium besputtert, die Vergrößerung betrug jeweils 500 : 1.

[0062] Fig. 1-5 dokumentieren die Abhängigkeit der Tropfengröße und damit der Erhebungen von der Silankonzentration.

Tabelle 1

Silankonzentration [Vol%]	Mittlerer Tropfendurchmesser [µm]	
5.0	10-20	Fig. 1
2.5	7-10	Fig. 2
1.25	3-5	Fig. 3
1.0	1-2	Fig. 4
0.5	0.7-1.1	Fig. 5

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von dauerhaft hydrophoben Beschichtungen auf polymeren Substraten, dadurch gekennzeichnet,

daß die polymeren Substrate zunächst mit einem Silanderivat

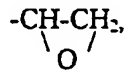
der Formel I



mit

EP 1 018 531 A2

$o =$ 0 bis 2,
 $n =$ 0 bis (3 - o),
 $m =$ 0 bis 5
 $R^1, R^2, R^3 =$ C₁-C₁₂-Alkylrest, C₂-C₁₂-Alkylrest, Phenylrest oder Phenylalkylrest,
 wobei R² und R³ jeweils gleich oder verschieden zu R¹ sind,
 $Y =$ HS-, H₂N-, HR¹N-, R¹₂N-, -Cl, -Br, -I, -CN, R¹S-,



$Z =$ -SO₂Cl, OCN-, -CO₂R¹, -SCN
 $X =$ -S-, -O-, R¹N-, HN-,
 F-, Cl-, Br-, I-, R⁴O-, HO-, H-, -NR₂¹

mit

$R^4 =$ C₁-C₆-Alkylrest,
 C₂-C₈-Alkoxyrest,
 C₅-C₇-cycloaliphatischer Rest,
 -C(O)R¹,
 -Si(CH₃)₃
 Phenylrest oder Phenylalkylrest,

und anschließend mit einer hydrophoben Verbindung umgesetzt werden, wobei die Oberfläche des polymeren Substrates nach der Umsetzung mit dem Silanderivat eine Strukturierung aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß die hydrophoben Verbindungen eine funktionelle Gruppe und mindestens eine hydrophobe Alkyl- oder Phenylgruppe aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,

daß die mindestens eine hydrophobe Alkyl- oder Phenylgruppe ganz oder teilweise fluoriert ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

daß als hydrophobe Verbindung Perfluoralkylsulfonylhalogenide, 1,2-Epoxy-3-per-fluoralkylpropane, Perfluoralkylalkohole, Perfluoralkylhalogenide, Brom- oder Chlorperfluoralkylacetylester, Alkylhalogenide, Benzylhalogenide, Perfluoralkylcarbonsäuren, Alkylcarbonsäuren oder deren Ester oder Anhydride sowie Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß als hydrophobe Verbindung fluorhaltige Polymere oder Copolymere eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

daß nach Umsetzen des polymeren Substrats mit dem Silanderivat gemäß Formel I die so erhaltene strukturierte Oberfläche hydrolysiert wird.

EP 1 018 531 A2

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß nach Umsetzen des polymeren Substrats mit dem Silanderivat gemäß Formel I und einer hydrophoben Verbindung eine Trocknung bei 20 - 150 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

10 daß als polymeres Substrat Polysiloxan, Polydimethylsiloxan, Polyethylen, Polyamide, Polyurethane, Polyester, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Synthese- und Naturkautschuk, Polycarbonate oder Polymethylmethacrylat eingesetzt werden.

9. Verwendung von gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichteten Oberflächen zur Herstellung von mit polaren
15 Flüssigkeiten nicht oder nur schwer benetzbaren Erzeugnissen.

10. Verwendung von gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichteten Oberflächen zur Herstellung von Folien oder transparenten Abdeckungen.

- 20 11. Verwendung von gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichteten Oberflächen zur Herstellung von Behältern, Halterungen, Rohren oder Schläuchen.

25

30

35

40

45

50

55

REM-Aufnahmen zu Beispiel 5:

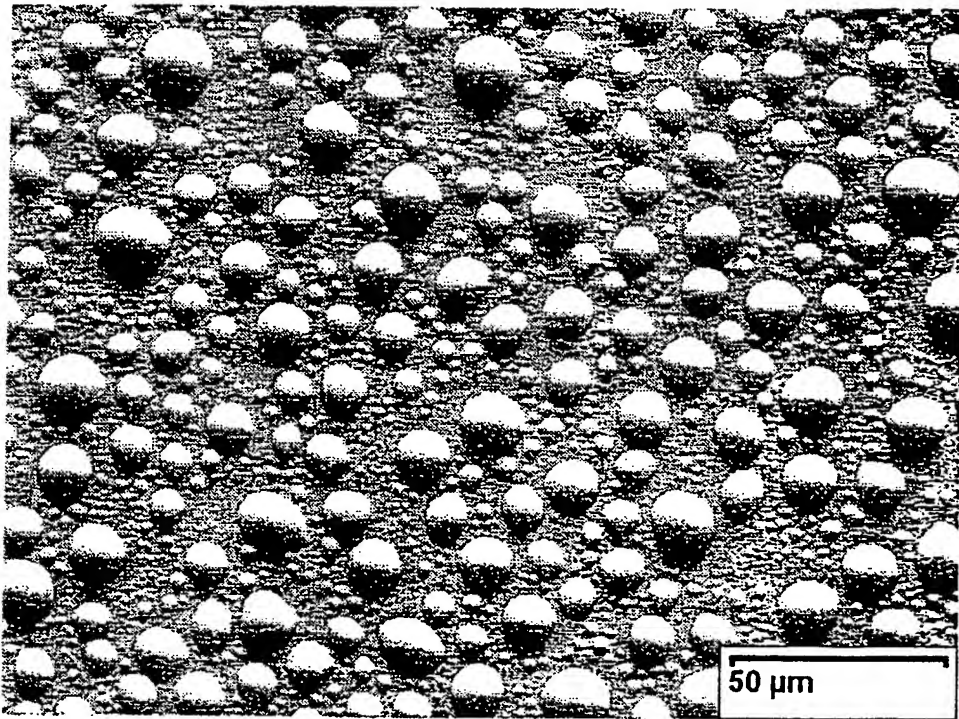


Fig. 1

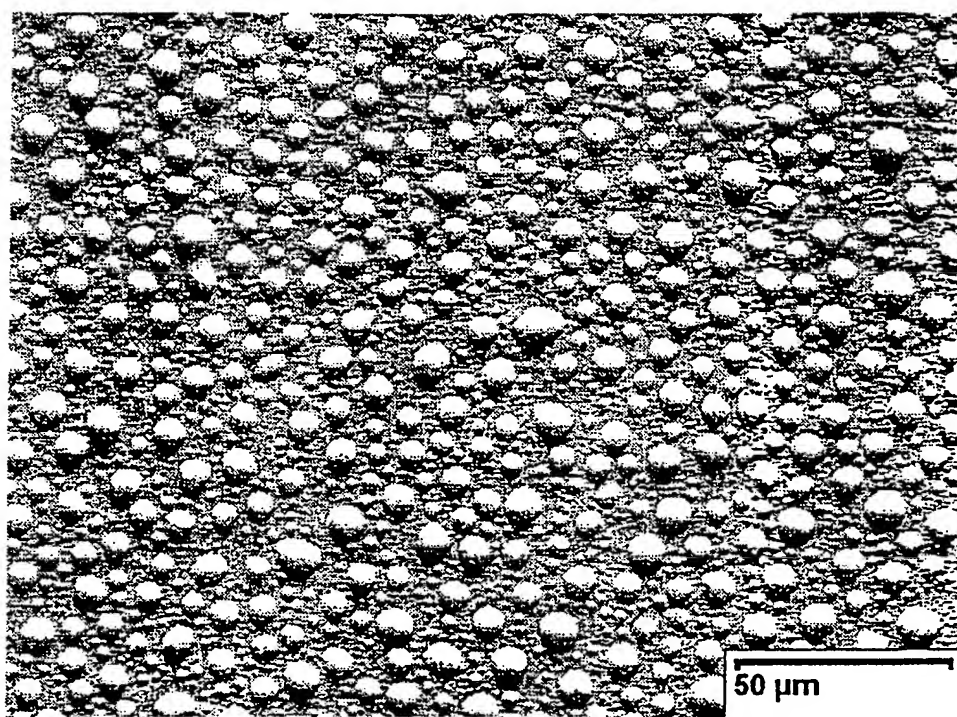


Fig. 2

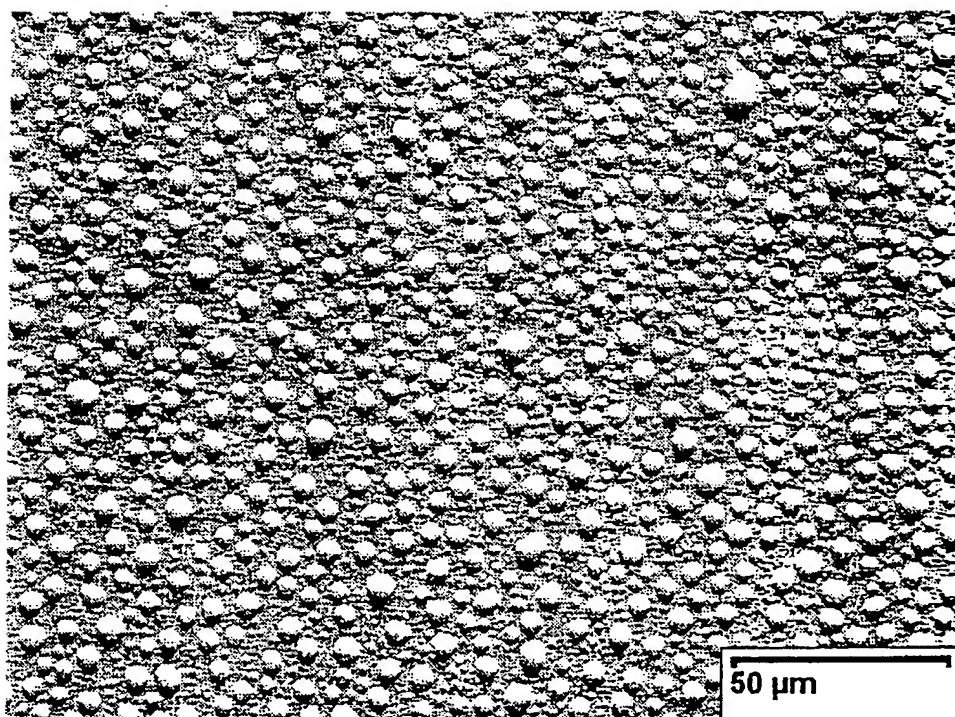


Fig. 3

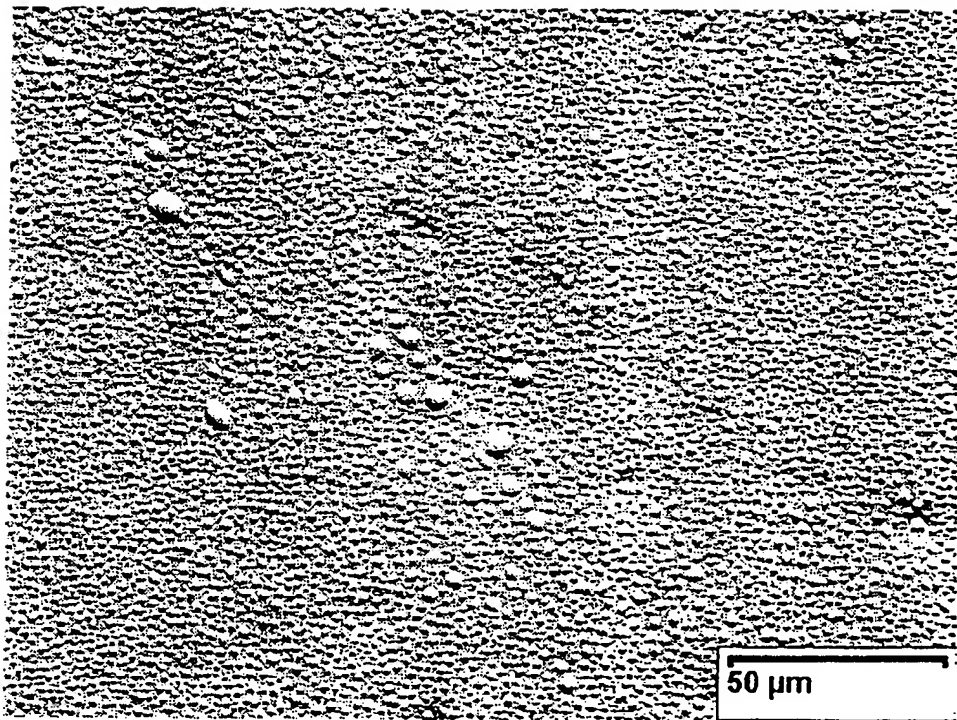


Fig. 4

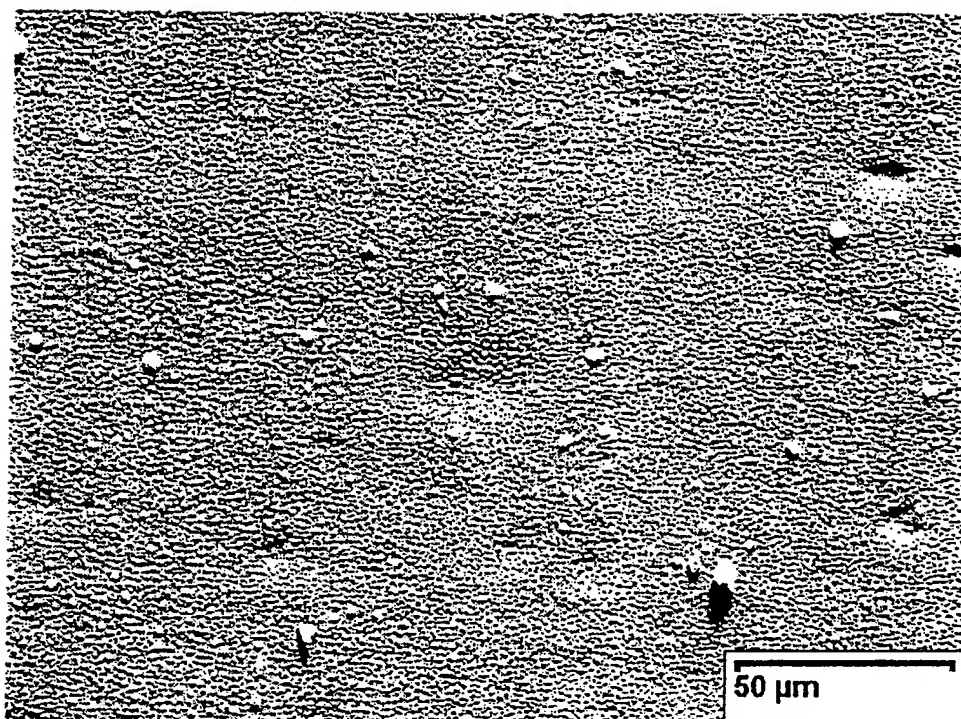


Fig. 5

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 018 531 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
27.06.2001 Patentblatt 2001/26

(51) Int Cl.7: **C08J 7/04**, C08J 7/06,
C09K 3/18

(43) Veröffentlichungstag A2:
12.07.2000 Patentblatt 2000/28

(21) Anmeldenummer: 99122911.3

(22) Anmeldetag: 18.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **CREAVIS Gesellschaft für**
Technologie und Innovation mbH
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:
• **Lohmer, Gunther Dr.**
45470 Mülheim (DE)
• **Ottersbach, Peter, Dr.**
51570 Windeck (DE)

(30) Priorität: 08.01.1999 DE 19900494

(54) **Hydrophobierungsverfahren für polymere Substrate**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dauerhaft hydrophoben Beschichtungen auf polymeren Substanzen, wobei das polymere Substrat zunächst mit einem Silanderivat und anschließend mit einer hydrophoben Verbindung umgesetzt wird, und die

Oberfläche des polymeren Substrats nach der Umsetzung mit dem Silanderivat eine Strukturierung aufweist.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der beschichteten polymeren Substrate sowie Erzeugnisse, hergestellt aus den beschichteten Substraten.

REM-Aufnahmen zu Beispiel 5:

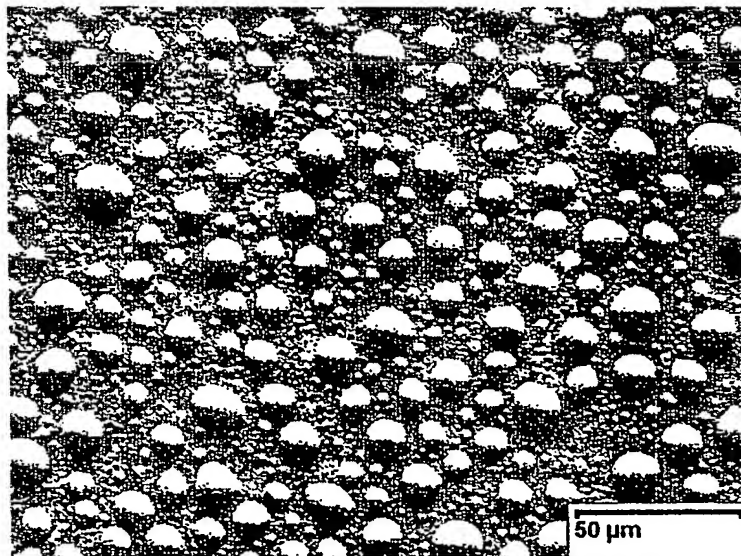


Fig. 1

EP 1 018 531 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 2911

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	EP 0 482 613 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 29. April 1992 (1992-04-29)	1-3,6, 8-11	C08J7/04 C08J7/06
Y	* Seite 2, Zeile 3 - Zeile 6 * * Seite 5, Zeile 33 - Zeile 35 * * Seite 6, Zeile 13 - Zeile 18 * * Seite 7, Zeile 2 * * Anspruch 15 *	1-11	C09K3/18
Y	--- DATABASE HCA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; abstract no. 104:208880, XP002165754 * Zusammenfassung * & JP 60 240769 A (SHINNITETSU KAGAKU KK) 16. Oktober 1985 (1985-10-16) -----	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 24. April 2001	Prüfer Hoepfner, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P34C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 2911

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-04-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0482613 A	29-04-1992	CA 2054106 A	26-04-1992
		DE 69128688 D	19-02-1998
		DE 69128688 T	23-04-1998
		JP 2500824 B	29-05-1996
		JP 5031441 A	09-02-1993
		KR 9511183 B	29-09-1995
		US 5538762 A	23-07-1996
		US 5240774 A	31-08-1993

JP 60240769 A	29-11-1985	KEINE	

EPO FORM PC461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82